Helsinki 2.3.2004

ETUOIKEUSTODISTUS PRIORITY DOCUMENT REC'D 1 0 MAR 2004 PCT WIPO

PRIORITY

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN

COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



Hakija Labmax Oy Applicant Helsinki

Patenttihakemus nro Patent application no

20022175

Tekemispäivä Filing date

10.12.2002

Kansainvälinen luokka International class

A23D

Keksinnön nimitys Title of invention

"Elintarvikeöljyvalmiste ja sen käyttö"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä Patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista ja tiivistelmästä.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims and abstract originally filed with the Finnish Patent Office.

> Marketta Tehikoski Apulaistarkastaja

Maksu

50 €

Fee 50 EUR

Maksu perustuu kauppa- ja teollisuusministeriön antamaan asetukseen 1027/2001 Patentti- ja rekisterihallituksen maksullisista suoritteista muutoksineen.

The fee is based on the Decree with amendments of the Ministry of Trade and Industry No. 1027/2001 concerning the chargeable services of the National Board of Patents and Registration of Finland.

Osoite: Arkadiankatu 6 A P.O.Box 1160

Puhelin: 09 6939 500 Telephone: + 358 9 6939 500 Telefax: 09 6939 5328 Telefax: + 358 9 6939 5328

FIN-00101 Helsinki, FINLAND

## Elintarvikeöljyvalmiste ja sen käyttö

5

15

20

25

30

35

Keksintö kohdistuu elintarvikeöljyvalmisteeseen, joka perustuu rypsitai rapsiöljyyn ja sisältää antioksidanttia. Keksintö kohdistuu erityisesti voin, margariinin ja jauhoparanteet leivonnassa tai elintarvikevalmistuksessa korvaavaan rypsi- tai rapsipuhjaiseen elintarvikeöljyvalmisteeseen. Keksintö kohdistuu myös elintarvikeöljyvalmisteen käyttöön.

Terveellisin kasvisrasvavaihtoehto on kovettamaton rypsi- tai rapsiöljy. Koostumuksensa perusteella tämä kasviöljy on parempi kuin esim. oili-viöljy.

Öljyn ongelma on härskiintyminen, joka pilaa myös sitä sisältävän elintarvikkeen. Härskiintyminen vaikuttaa etenkin tuotteen hajuun ja makuun ja siten suoraan kuluttajan tyytyväisyyteen. Tämä ongelma tulee esiin esim. säilytettäessä valmistetta pitkiä aikoja. Härskiintyminen on lisäksi nopeampaa, jos tuotetta säilytetään huoneenlämpötilassa. Markkinoilla on useita rypsi- tai rapsiöljypohjaisia elintarvikeöljyjä, joissa härskiintymisen estoa on pyritty parantamaan antioksidanteilla.

Härsklintyminen ruokaöljyssä on monitahoinen prosessi, joka tuottaa reaktiivisia kuten orgaanisia peroksidejä, yksiköitä. alkoholeja, ketoniyhdisteitä ja karbonyylisiä happoja. aldehydejä, mahdollisista hapettumisreaktioista yleisin on vapaiden radikaalien muodostuminen kaksoissidoksen sisältäviin rasvahappoihin, jotka muuten ovat suositeltavia ruokavaliossa. Nämä vapaat radikaalit sitovat happea ja muodostavat peroksidiradikaalin, joka mahdollistaa ketjureaktion ja josta syntyy orgaanisia peroksidejä päätuotteena. Nämä peroksidit muuntuvat sekundaarisiksi tuotteiksi, kuten alkoholiksi ja karbonyyliyhdisteiksi, jotka edelleen hapettuvat karboksyylihapolksi. Samalla rypsiolivn sisältämät tokoferolit menettävät antioksidanttiominaisuutensa. Härskiintymistä iov tapahtua varastointiolosuhteissa, mutta erityisesti ruokaöljyn rasvat altistuvat härskiintymiselle käytön yhteydessä ja öljyn ollessa valmiissa elintarvikeessa, koska näihin tilantelsiin liittyy korkea lämpötila ja

hapellinen ympäristö. Näin ollen ruokaöljyn laatu vaikuttaa ratkaisevasti sen avulla valmistetun elintarvikkoon, erityisesti leivonnaisten laaluun.

Olemassa olevissa tunnetuissa tuoteratkaisuissa käytetään antioksidantteina propyyligallaattia, butyylihydroksianisolia (BHA), butyylihydroksitolueenia (BHT) tai askorbiinihappoa tai jotain niiden seuksia. Emulgaattoreina käytetään ylelsesti lesitiiniemulgaattoria. Jauhonparanteina käytetään erilaisiin kovetettuun rasvaan muodostettuja seoksia, joissa osassa on mukana entsyymejä.

10

15

20

5

Synteettiset antioksidantit, kulen butyyllhydroksianisoli (BHA) ja butyylihydroksitolueeni (BHT), voivat aiheuttaa ei-toivottuja sivuvalkutuksia, jos niiden päivittäinen saantisuositus ylitetään. Tämä onkin aiheuttanut yhä kasvavan kiinnostuksen luonnollisia antioksidantteja kohtaan.

Keksinnön tarkoituksena on poistaa erityisesti tuotteen ja tuotteen avulla valmistetun elintarvikkeen säilyvyyteen liittyvät ongelmat ja esittää kaksoissidoksellisia rasvahappoja sisältävä elintarvikeöljyvalmiste, joka pysyy härskiintymättömänä huomattavasti kauemmin kuin nykyiset valmisteet ja joka perustuu luonnon antioksidantteihin. Luonnon antioksidantteilla ymmärretään tässä antioksidantteja, jotka esiintyvät luonnossa mutta jotka voivat ulla joko

25

30

35

Keksinnön tarkoituksena on myös esittää monitoiminen pumpattava kovettamaton, tyydyttämättömiä rasvoja (triglyseridejä) sisällävä härskiintymätön rypsi- tai rapsiöljypohjalnen elintarvikeöljy, jota voidaan käyttää elintarvikkeiden valmistuksessa elintarvikkeeseen jäävänä öljynä, erityisesti leivonnassa leivontaöljynä.

luonnonaineista peräisin tai synteettisesti valmistettuja.

Tämän tarkoituksen toteullarniseksi keksinnön mukaiselle valmisteelle on pääasiassa tunnusomaista se, että se sisältää α-lipolinihappoa antioksidantin regeneroijana. Alfalipolinihapolla on merkitystä erityisesti elintarvikeöljyn avulla valmistetun tuotteen säilyvyyden kannalta, koska se säilyttää tokoferoliantioksidanttien vaikuluksen ja estää härskiintymisen pitkän ajan valmiissa tuotteessa.

Frään edullisen suoritusmuodon mukaisella lisäalneistuksella voidaan saada aikaan ensimmäinen pumpattava, kovettamatonta rasvaa sisältävä kasviöljyvalmiste, joka käsittää pohjana rypsi- ja/tai rapsiöljyä sekä antioksidanttina tokoferolia, emulgaattorina lesitiiniä (E322), rasvahappojen mono- ja diglyseridejä (E471), rasvahappojen mono- ja diglyseridien etikkahappoestereilä (E472a) tai rasvahappojen sakkaroosiestereitä (E473); happamuuden säätöön voidaan käyttää sitruunahappoa (E330); antioksidanttina käytetyn tokoferoliseoksen (E306) regeneroliana käytetään alfalipolinihappoa, entsyymeinä (leivonnassa clintarvikkeen (auhon) orgaanisia raaka-aineen pitkāketļulsla komponentteja pilkkomaan kykeneviä entsyymeitä, kuten amylaasia ja/tal pentosanaasia ja mahdollisesti hemiselluloosaa, jotka voivat olla esim. Aspergillus niger, Trichoderma longibrachiatum ja Aspergillus oryzae -perälsiä entsyymeitä, aikaansaamaan leipomotuolleen rakenteen kuohkeutta ia parantamaan pakkasvarastoinnin kestävyyttä. Mainitulla entsyymilisäyksellä voidaan korvata erikseen lisättävät entsyymeitä sisältävät jauhoparanteet ja tuote sopii tällöin erityisesti hiivataikinoihin (hiivalla noslatettaviin taikinoihin) ja pakastetaikinoihin. Aromit, jos niitä käytetään, valitaan tarpeen mukaan rasvaliukoisten aromien ryhmästä. Voidaan käyttää esimerkiksi voiaromla.

Sopivalla lisäaineistuksella voldaan siis monitoimisuutta parantaa. Kun käytetään yhtä tai useampaa entsyymiä, saadaan pumpattava tvvdvttämättömiä rasvoja (triglyseridejä) sisältävä kovettamaton. härskiintymätön rypsi- tai rapsiöljypohjainen leivontaöljy, joka toimii samalla jauhoparanteena korvalen näin jauheina tai muuten erillisenä annostuksena lisättävät perineiset jauhoparanteet. Tällainen yhtä tai sopii myös useampaa entsyymiä sisältävä leivontaöljy tuottoessa käytetään pakastetaikinolden valmistamiseen. Kun voiaromia, saadaan edellisten lisäksi leivontaöljy, joka antaa valmiille leivotulle tuotteelle samalla voin aromin. Voidaan käyttää myös muuta rasvallukoista aromia, jos valmiille tuotteelle halutaan muu erityinen aromi. Vojaromia tai muuta rasvaljukoista aromia vojdaan käyttää myös ilman entsyymeitä.

5

10

15

20

25

30

35

V.

Keksintöä selostetaan seuraavassa tarkemmin eräin esimerkein, jotka eivät ole keksintöä rajoittavia.

Kaikki valmisteet tehtiin rypsiöljypohjaan. Öljyn pääraaka-aineena oli Mildola Oy:n valmistama, ilman kemikaaleja puristettu rypsiöljy. Öljyn luontainen tokoferolitaso oli n. 25 mg/kg. Esimerkit valmisteista on esitetty seuraavassa taulukossa (määrät painoprosentteina).

	1	2	3	4	5	6	7
Ratfinoitu rypsi- ja/tai rapsiöljy	98,613	99,288	98,788	98,719	96,839	96,539	96,439
Lesitilni soija/rypsi	1,325	0,650	-	-	-	-	-
E 473	-	-	1,150	•		-	
E 472a	-	-	-	0,200	0,150	0,180	0,180
E 472e	_		-	1,000	1,000	2,000	2,000
Alfatokoferoli	0,002	0,002	0,002	0,003	0,003	0,003	0,003
Gammatokoferoli	0,015	0,015	0,015	0,023	0,023	0,023	0,023
Deltatokoferoli	0,010	0,010	0,010	0,015	0,015	0,015	0,015
Sitruunahappo	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020
Alfalipoiinihappo	0,015	0,015	0,015	0,020	0,020	0,020	0,020
Pentosanaasi/alfa-	-	-	-	-	1,045	1,045	1,045
amylaasi-entsyymi						<u> </u>	
I lemiselluloosa/amylaasi-	-	-	-	-	0,885	-	-
entsyymi		_			<u> </u>		
Alfa-amylaasientsyymi	-					0,155	0,155
Volaromi		-	•	<u>.                                    </u>	-		0,100

soijalesitiiniä emulgaattorina käytetty Valmisteessa on 10 valmisteessa 2 rypsilesitiiniä. Valmisteessa 3 on emulgaattorina rasvahappojen sakkaroosiesterit (E473). Valmisteissa 4 - 7 on diglyseridien ia monorasvahappojen emulgaattorina etikkahappoestereiden ja mono- ja diasetyyliviinihappoestereiden seos (E472 $\alpha$  + E472 $\epsilon$ ), valmisteissa 5 – 7 on käyletty entsyymilisäyksenä 15 alfa-amylaasia ja pentosanaasia ja valmisteessa 5 näiden lisäksi vielä (pentosanaasi/alfa-amylaasi: hemiselluloosa/amylaasi-entsyymiä Nutrilife CS 16, hemiselluloosa/amylaasi: Nutrilife k-FQ10, alfa amylaasi: Nutrilife AM17, valmistaja kaikilla Grünau Illerliseen GmbH), ja valmisteessa 7 on käytetty voiaromia. Kaikissa valmistelssa on alfa-, 20 gamma- ja delta-tokoferolien seosta antioksidanttina (valmisteissa 4 -

10

15

20

25

30

35

tokoferoliantioksidantin. alfa-lipoiinihappoa 7 enemmän) ja regeneroijana (valmisteissa 4 – 7 enemmän). Kaikissa valmisteissa on myös sitruunahappoa (E330) pH:n säätäjänä ja metalli-ionien sieppaajana. Tokoferolien määrä on taulukossa ilmoitettu tuotteeseen lisättynä tokoferolina, ja on otettava huomloon, että näiden lisäksi siinä on rypsiöljypohjasta peräisin olevaa luontaista tokoferolia. Lisätyssä tokoforoliseoksessa on tavallisesti alfa-lukoferolia 5 - 10 p-%, gammatokoferolia 40 - 65 p-% ja delta-tokoferolia 25-55 p-%. Tällaista tokoferoliseosta lisätään edullisesti niin paljon, että valmisteen kokonaistokoferoli (ml. öljystä peräisin oleva luontainen) on vähintään 0.02 p-%.

synteettinen tokoferoli on herkkää ja toimii nopeana hapettumisenestoaineena. On edullista, että lisätty synteottinon tokoferoli on ainakin gamma- ja delta-tokoferolin seosta.

Hasvahappojen sakkaroosiestereillä on lisäksi se vaikutus, että ne saavat aikaan ruskean värin kuumennuksessa, mikä voi olla toivottavaa juuri leivonnassa, koska näin voidaan ruskea/ruskehlava pintaväri saada leivonnalsiin ilman sokerilisäysta.

öljyssä, ja alkavat hyvin suojattuina Entsyvmit ovat elintarvikeympäristössä tullessaan jauhon sisältämien komponettien kanssa kosketuksiin. Näin jauhoparantelta ei tarvitse lisätä erikseen Kun entsyymeitä sisältävää valmistetta käytetään pakastetaikinan valmistukseen, voidaan sillä kompensoida talkinan sisältämän hiivan aktiivisuuden lasku pakastuksen aikana.

Antioksidanttien tehoa voidaan vielä lisätä askorbiinihapon avulla. Jos valmisteessa on askorbiinihappoa, se parantaa alfa-lipoiinihapon tehoa vesiympäristössä, eli se estää elintarvikeöljyn härskiintymistä vettä sisältävässä elintarvikkeessa. Askorbiinihapon vaikutus alkaa siis, kun elinlarvikeöljy tulee elintarvikkeen raaka-aineen sisältämän veden kanssa tekemisiin, esimerkiksi lisättäessä elintarvikeöljyä taikinaan ostää askorbiinihapolla voidaan vhtevdessä. Näin leivonnan varsinaisen elintarvikkeen härskiintymistä.

10

15

20

. 25

30

35

Jos emulgaattorina on rypsilesitiiniä, sillä voidaan tokoferolien antioksidanttitehoa nostaa edelleen. Lisäksi rypsilesitiini on allergiavapaa. Lisätty lesitiini on edullisesti hydrolysoitua lesitiiniä. Rypsiöljy sisältää myös luontaista lesitiiniä, ja lisäyksellä nostetaan lesitiinimäärä halutulle tasolle.

Rypsi- tai rapsiöljykomponentin tehtävänä on luimia kaikkien muiden komponentiien kantoalneena, ja se koostuu tunnetulla tavalla suurimmaksi osaksi pitkäketjuisten rasvahappojen triglyserideistä, ja se sisältää tyydyttymättömien rasvahappojen triglysoridejä. Öljykomponentin määrä on yleisesti vähintään 95 p-%.

Testelssä testattiin em. taulukon valmistetta 2 ja tunnettuja elintarvikeöljyvalmisteita.

Öljynäytteiden testaaminen suoritettiin Rancimat 743-laitteella, jonka on valmistanut Metrohm Ltd., Sveitsi. Käytettävää metodia kutsutaan yleisesti "Rancimat method":ksi (Lauhli, M.W. and Bruttel, P.A. Determination of the oxidative stability of fats and oils; comparison between the active oxygen method (AOCS Cd 12-57) and the rancimat method. J. Am. Oil Chem. Soc. 63; 792-795 (1986)).

Testissä näytteitä punnittiin 6 grammaa roaktioastiaan ja näytteet lämmitettiin 120 °C-asteeseen. Näytteisiin ajettiin jatkuvaa ilmavirtaa 20 l/h. Sähkönjohtavuus mitattiin testiastioista, joihin on mitattu 60 mL tislattua vettä.

Tuloksista voidaan todeta, että em. antioksidanttipaketilla saatiin Rancimal-testissä arvo 61,7 h, mikä on lähes samaa luokkaa kuin hydrogenoiduilla (kaksoissidoksia sisältämättömillä) rypsiöljyjalosteilla (Akorex, Karlshamn). Toisaalta tehtäessä samat testit tunnetuilla antioksidanttoja sisältävillä rypsiöljyvalmistellla saatiin välillä 1,0 – 18,2 h olevia arvoja. Vähennettäessä antoksidanttipaketin (tokoferolit ja altalipoiinihappo) pitoisuus puoleen edellä esitetystä valmisteessa 2 päästiin vielä arvoon 56,6 h.

Alfa-Ilpoiinihapon vaikutus tulee parhaiten esiin vertaamalla valmisteeseen, jossa rypsiöljypohjaan oli lisätty synteettistä tokoforolien seosta 0,024 p-% ilman alfa-Ilpolinihappoa: arvo oli vain 17,0 h, valkka tokoforolimäärä oli samalla tasolla.

5

10

20

Keksinnön mukaisia valmisteita voidaan käyttää nestemuodossa olevina, pumpattavina, leivontamargariinit ja voln korvaavina leivontaöljyinä. Leivontaöljyä voidaan käyttää taikinassa 1 – 15 p-% taikinan tuorepainosta. Kun leivontaöljynä käytetään entsyymejä sisältävää valmistetta ja sitä käytetään pakastetaikinan valmistamiseen, on sen määrä 0,5 – 2,0 p-%, tavallisesti n. 1,0 p-% taikinan tuoreesta palnosta.

Keksinnön mukainen öljy sopii erityisesti hiivataikinoihin lisättäväksi leivontaöljyksi sämpylöidon, pullien ja leipien leivonnassa, multa keksintö ei ole rajoitunul näihin.

Keksintöä ei ole myöskään rajoitettu yksinomaan leivontaan, vaan sitä voidaan käyttää muidenkin elintarvikkeiden valmistuksessa, erityisesti tilanteissa, joissa öljy tulee veden kanssa kosketuksiin elintarvikkeessa ja valmistusprosessiin liittyy kuumennus.

8L2

## Patenttivaatimukset:

5

25

- 1. Elintarvikeöljyvalmiste, joka perustuu rypsl- tai rapslöljyyn ja sisältää lukuferoliantioksidanttia, **tunnettu** siitä, että se sisältää α-lipolinihappoa antioksidantin regeneroijana.
- 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valmiste, tunnettu siitä, että tokoferoliantioksidantti sisältää lisättyä synteettistä tokoferolia.
- 10 3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen valmiste, tunnettu siitä, että tokoferoli sieältää alnakin gamma- ja delta-tokoferolia.
- 4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen valmiste, tunnettu siitä, että tokoferolla on vähintään 0,02 p-% ja alfa-lipolinihappoa vähintään 0,002 p-%.
  - 6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen valmiste, tunnettu siitä, että se sisältää rypsilesitiiniä.
- 7. Jonkin edellisen patentlivaatimuksen mukainen valmiste, **tunnettu** siltä, että se sisältää askorbiinihappoa.
  - 8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen valmiste, tunnettu siitä, että se sisältää entsyymiä, kuten amylaasia, pentosanaasia ja/tai hemisellulaasia.
    - 9. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukaisen valmisteen käyttö elintarvikkeen valmistuksessa, erityisesti leivonnassa.
- 30 10. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukaisen valmisteen käyttö elintarvikkeen valmistuksessa siten, että se tuleo kosketuksiin elintarvikkeen sisältämän veden kanssa kuumennuksessa, erityisesti leivonnassa.

TWELDWARE ......

9 L3

Tiivistelmä:

Elintarvikeöljyvalmisle perustuu rypsi- tal rapsiöljyyn. Öljy sisältää tokoferoliantioksidanttia ja σ-lipolinihappoa antioksidantin regeneroijana.